

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開  
⑫ 公開特許公報(A) 昭63-63791

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)3月22日

C 10 M 135/04  
135/22  
135/28

2115-4H

※審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 極圧添加剤の製造方法

⑯ 特 願 昭61-203902

⑰ 出 願 昭61(1986)9月1日

⑱ 発 明 者 レジヨエー チコーシ ハンガリー国 ヴェスプレーム ナールツイス ウツツア  
ユ 16  
⑲ 発 明 者 シヤーンドル ボオエ ハンガリー国 ヴェスプレーム ガガリン ウツツア 8  
ルジヨニイ /ペー  
⑳ 出 願 人 マヂャル アーシユワ ハンガリー国 ヴェスプレーム ヨーリエフ ア ウツツ  
ーニヨライ エーシユ ア 34  
フエルドガーズ キ  
シエールレテイ イン  
テーゼト  
㉑ 代 理 人 井理士 竹沢 荘一  
最終頁に続く

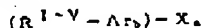
明 細 書

## 1. 発明の名称

極圧添加剤の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

## (1) 一般式



(式中、 $R^I$ 、 $R^{II}$ 、 $R^{III}$ 、 $R^{IV}$ および $R^V$ は、同一かまたは異なり、かつそれぞれが、水素原子、 $C_{1-10}$ の直鎖状または分枝状、もしくは環状である飽和または不飽和のヒドロカルビル基またはその誘導体、 $Ar$ は、単環または多環芳香族ヒドロカルビル基、またはその誘導体、 $a$ は、1から5までの数、 $b$ は0から5までの数、および $x$ は、ハロゲン原子を表わす。)で示される有機ハロゲン化合物を、



(式中、 $M$ は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属、 $n$ は、1から2までの数を表わす。)で示される金属化合物、および元素硫黄と反応させて得られる一般式



(式中、 $R^I$ 、 $R^{II}$ 、 $R^{III}$ 、 $R^{IV}$ および $R^V$ は、同一かまたは異なり、かつそれぞれが、水素原子、 $C_{1-10}$ の直鎖状または分枝状、もしくは環状である飽和もしくは不飽和のヒドロカルビル基またはその誘導体、 $Ar$ は、単環または多環芳香族ヒドロカルビル基、またはその誘導体、 $b$ は、0から5までの数、 $d$ は2から10までの数、 $x$ は、1から5までの数を表わす。)で示される極圧(EP)添加剤の製造方法であつて、

前記一般式 $M_nS$ で示される化合物と、元素硫黄とを、水0乃至50重量部、アルコール0乃至10重量部、および多硫化物を形成する反応の前または後に、反応混合物に導入される弱酸性溶剤0乃至50重量部から成る混合物中で反応させる段階と、

$M_nS$ の組成を、前記一般式 $(R^I-V-Ar)_b(S)_d$ で示される有機ハロゲン化合物と反応させるとともに、 $M_nS$ の組成を変えて、 $S_x$ の $x$ 値を1から4まで調整することにより、活性硫黄含量を

## 特開昭63-63701 (2)

50重量%以下に調整する段階と、

得られた生成物を、不反応 $M_2S_x$ と、副反応から生じ反応後分離相に存在する不純物とから分離する段階と、

得られた生成物を、沈降物から遊離する段階と、

得られた生成物を、溶剤から適宜に遊離するとともに精製する段階

とから成ることを特徴とする極圧添加剤の製造方法。

(2) 硫化ナトリウムを、エタノール50乃至80重量部、水10乃至30重量部、およびキシレン、トルエンおよび/またはベンゼン0乃至20重量部から成る希釈混合物に溶解させる段階から成ることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項に記載の極圧添加剤の製造方法。

(3) 弱極性溶剤を、一般式 $(R^{1-7}-Ar)_x$ で示される有機ハロゲン化合物とともに、もしくは反応後、反応混合物に添加する段階から成ることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項または第(2)項に記載の極圧添加剤の製造方法。

至50℃の温度で反応させる段階と、25℃以下の温度で分相する段階を有することを特徴とする特許請求の範囲第(1)項乃至第(5)項のいずれかに記載の極圧添加剤の製造方法。

(7) 潤滑油圧油用の極圧(E.P.)添加剤を製造する際に、硫化ナトリウムおよび元素硫黄反応物を多硫化物形成反応に適した割合で導入して、 $Na_2S_x$ 化合物の $x$ 値を2乃至4に調整することにより、生成物中の活性硫黄含量を、全硫黄含量の50重量%以下に調整する段階を有することを特徴とする特許請求の範囲第(1)項乃至第(6)項のいずれかに記載の極圧添加剤の製造方法。

(8) 金属加工用冷却潤滑流体の補助材料を製造する際に、硫化ナトリウムおよび元素硫黄反応物を多硫化物形成反応に適した割合で導入して、 $Na_2S_x$ 化合物の $x$ 値を少なくとも3に調整することにより、生成物中の活性硫黄含量を、全硫黄含量の少なくとも40重量%に調整する段階を有することを特徴とする特許請求の範囲第(1)項乃至第(6)項のいずれかに記載の極圧添加剤の製造方法。

(4) 一般式 $(R^{1-7}-Ar)_x$ で示される化合物として、塩化ベンジル、塩化 $o$ -、 $m$ -若しくは $p$ -メチルベンジル、塩化 $o$ -、 $m$ -若しくは $p$ -エチルベンジル、またはキシレンのメチル化によりつくられ、かつキシレン、塩化ジメチルベンジルおよび塩化ジメチル-ビス(クロロメチル)-ベンゼンまたはドデシルベンジル、塩化第三ブチル、臭化アリル若しくは臭化オクチルを含有する異性体混合物を使用することを特徴とする特許請求の範囲第(1)項または第(3)項のいずれかに記載の極圧添加剤の製造方法。

(5) 反応後、混合物を冷却する段階と、冷却後に得られる2相を分離する段階と、生成物を含む共通の下方相から硫化ナトリウムを遊離する段階と、少量だけ見られるアルコール相を繰り返して分離する段階を有することを特徴とする特許請求の範囲第(1)項乃至第(4)項のいずれかに記載の極圧添加剤の製造方法。

(6) 55℃乃至75℃の温度で硫化ナトリウムを溶解させてから、緩衝を溶解させる段階と、50℃乃至

(9) 弱極性溶剤を蒸留により除去する段階と、漂白土0.2乃至1%で精製化させるとともに、濾過することにより、前記溶剤から遊離した粗生成物を精製する段階とを有することを特徴とする特許請求の範囲第(1)項乃至第(8)項のいずれかに記載の極圧添加剤の製造方法。

(10) 減量分の補充後において、反応後、分相時に上方相で通常得られる水性アルコール相を再利用して反応混合物を冷却することにより、次の製造工程で、硫化ナトリウムを溶解できるようにすることを特徴とする特許請求の範囲第(2)項乃至第(8)項のいずれかに記載の極圧添加剤の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、潤滑作動油、潤滑グリース及び金属加工用冷却潤滑流体に対する補助材料をつくるために使用され、硫黄を高含有度で含む極圧添加剤を製造する方法に関する。

(従来技術とその問題点)

## 特開昭63-63791(3)

車両、エンジン、工業装置、油圧装置、並びに金属工作に用いられる機械器具を維持し、摩耗を防止し、さらに経済的操作を維持するため、従来、潤滑材料は、0.1乃至20重量%の極圧(EP)添加剤を用いてつくられている。

一般に、硫黄、塩素、りん、または窒素を含むこれらの化合物は、金属と化学的に反応し、その結果、表面保護層を形成し、この層が、相互に移動する金属面間の重荷重の結果と見られる高温による熱ばりによってもたらされる局部的溶接マイクロ接合層の形成を抑制する。このマイクロ接合層が分裂すると、表面点蝕またはねじりが生じる。

耐摩耗性に加えて考慮しなければならないのは、潤滑性能、熱安定性その他潤滑物質に対する酸化防止性、耐食性のような重要な性質である。これらの性質は、総合効果を上げる化合物を加えること、あるいは添加組成物を加えることにより得られる。

極圧(EP)添加剤に関する特許明細書等の文献には、EP添加剤の製造方法が多数発表されており、

いくつかの例では、残留分の塩素を除去するため、反応生成物を、アルカリ金属水酸化物、メルカプトナトリウム、または硫化ナトリウムを用いて、後処理する。

この反応方法は、米国特許第4,198,305号、同第4,097,387号、同第3,925,414号、同第3,844,964号、同第3,873,454号、およびフランス特許第2,404,042号各明細書に記載されている。

この工程は、中位か若しくは高い含有率の硫黄とともに、通常他の異種原子含有のEP添加剤の製造に用いる。

(3) 1つ以上の不飽和結合を有するオレフィン、エステル、異種原子を含む炭化水素の、熱媒の存在下か、または使用しない状態での単体硫黄、または単体硫黄および炭化水素の混合物との反応。

イソブチレンまたは $C_{10-20}$ オレフィンの直鎖酸化が、もっともよく利用される。この反応方法は、フランス特許第2,434,864号、米国特許第3,926,822号、同第3,899,475号、同第4,119,550

これらの方法は、次の3種類に分けることが出来る。

(1) アルカノール、エステル、アルキルフェノール誘導体、オレフィン、異種原子として、硫黄、塩素または窒素を含む炭化水素の、りんの硫黄化合物、例えば $P_4S_{10}$ との反応。

この反応方法は、東ドイツ特許第117,248号、同第101,695号、同第79,093号、米国特許第4,058,468号、ハンガリー特許第180,272号各明細書に記載されている。

主成分として硫黄とリンを含むこの方法で得られる添加物のEP効果は弱い。その添加作用は、好ましい酸化防止性、耐食性と相まって利点をもたらす。

(2) 1つ以上の不飽和結合を有するアルケン、芳香族またはアルキル芳香族炭化水素、異種原子として硫黄、塩素、窒素、またはりんを含む炭化水素、およびエステルと、硫黄の塩素化合物(例えば、 $SCl_2$ 、 $S_2Cl_2$ 、 $SOCl_2$ 、または $R-S-Cl$ )との反応。

号、同第4,119,545号、および西ドイツ特許第2,838,981号各明細書に記載されている。

この工程は、5乃至50%の硫黄を含む高EP効果を齎した添加物の製造に好適である。この方法の欠点は、比較的高圧(100バール…約100kg/cm<sup>2</sup>)と高温(150乃至200℃)、および環境汚染のもととなる有害な副産物を多量に発生することである。

(問題点を解決するための手段)

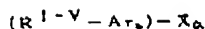
EP添加剤の研究途上において、硫黄含量が多く有効性が高い。一般式



(式中、 $R^I$ 、 $R^{II}$ 、 $R^{III}$ 、 $R^{IV}$ 、 $R^V$ は、同一かまたは異種であり、それぞれが、水素原子であるか、 $C_{1-10}$ の直鎖状若しくは分枝状または環式か、飽和若しくは不飽和ヒドロカルビル基またはその誘導体、 $Ar$ は、炭環若しくは多環芳香族ヒドロカルビル基、またはその誘導体、 $b$ は、0から5までの数、 $c$ は、2から10までの数、 $d$ は、1から9までの数、 $e$ は、1から6までの数を含む。)で示されるEP添加剤を製造する場合。

## 特開昭63-63791(4)

## 一般式



(式中、 $R^I$ 、 $R^{II}$ 、 $R^{III}$ 、 $R^{IV}$ 、 $R^V$ 、 $Ar$ および $n$ は、前記と同一であり、 $x$ は、ハロゲン原子を、 $a$ は、1から5までの数を表わす。)で示される有機ハロゲン化合物と、一般式



(式中、 $M$ は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属、 $n$ は、1から2までの数を表わす。)で示される化合物とを、アルコール、水および弱酸性溶剤の混合物中で反応させ、反応終結後、生成物を水を相を分離してから溶剤を除去すると同時に、消滅処理して精製することによって、上記従来方法より、簡便かつ安価で行なえることが分かった。

各利用分野に応じて、出発原料である有機ハロゲン化合物の組成、および反応に寄与する $M_nS_x$ 金属硫化物中の $n$ 、 $x$ を適切に選択すると同時に精製することで、組成、全活性硫黄含量、溶解度、耐熱性および摩滅特性等の、得られた生成物の品

質を確保できる。

本発明になる方法によると、原料費とともに、有機分子内に組込まれる $S_x$ 基を決定するアルカリ金属硫化物またはアルカリ土類金属硫化物、好適には、硫化ナトリウムを、0乃至100重量部のアルコール、好適には、50乃至80重量部のエタノール、0乃至50重量部、好適には、10乃至30重量部の水、および0乃至50重量部の弱酸性溶剤、好適には、0乃至20重量部のトルエンまたはキシレンを含む溶剤混合物に、アルコール沸点以下の温度、好適には、65℃乃至75℃の温度で溶解させることにより、有益な摩滅減効果をもたらす硫化ジアルキル、ビスまたはトリス(アルキルアリール)硫化物、またはポリ硫化物を形成する。

その際、適切には、少なくとも10%の $Na^+$ を超過する量のハロゲン化アルキルまたはアルキルアリールを、反応混合物に少しずつ添加し、反応完了まで、50℃乃至60℃で攪拌する。続いて、混合物を冷却水の温度(15℃乃至25℃)まで冷却し、2つの液相および一つの固相に分離する。

硫化ナトリウムを溶解する溶剤混合物の組成を決定する際、次の3要件を考慮する必要がある。  
- 硫化ナトリウムを溶剤混合物に溶け易くする。  
- 適宜速度で反応させる。  
- 反応終結後、生成物を個別相で得ることにより、アルコール相および溶解不純物から容易に分離できるようにする。

次の要領で、上記3要件を満たす。

- 適宜量の水を入れることにより、硫化ナトリウムの溶解度を高める。
- 水、アルコールおよび弱酸性溶剤の割合を適切に選択することにより、相限定に立ち至る所望反応速度を達成する。
- 弱酸性溶剤を加えることにより、反応後、生成物を個別相に分離し易くする。

上記弱酸性溶剤は、上記の最後の理由により加えるべきものであるため、硫化ナトリウム溶解用溶剤混合物に加えるべきものではないが、これら化合物中に溶解するものと思われるハロゲン化アルキルまたはアルキルアリールと同時に、または

反応終結後に加えることができる。

反応終結後、弱酸性溶剤に溶けた生成物は、一般に、下方相に見られるが、上方の水性アルコール相には、分解および重合によって生じた少量の有害な暗色副産物および不反応 $M_nS_x$ が含まれる。

生成物は、後続の精製および溶剤除去処理時の温度120℃乃至140℃で、上記物質と反応して黒変し、質が低下するため、生成物の品質を保つには、上記相を分離させることが肝要である。

上方相から回収した水性アルコールについては、ロス分を補充すれば、溶剤混合物として、次の製造に再利用できる。

このように、水性アルコール相から生成物含有相を分離することは、精製の必須工程であるが、これは、適切な量の弱酸性溶剤を選択するとともに、冷却することにより、より効果的に実施できる。

次に、反応で形成された固体硫化ナトリウムを濾別すると、少量のアルコール相が出現するため、これを繰り返し、かつ慎重に分離する。

精製の最終段階として、蒸留により生成物を溶

## 特開昭63-63791(5)

剤から遊離し、少量の透明化助剤（好適には、漂白土類または濾過パーライト）を加えて溶解化した後、濾過して、沈降物から遊離する。

こうして形成された有機ポリ硫化合物の油溶性、熱安定性、腐食性およびEP効果等の特性は、生成物組成のヒドロカルビル基の構造、およびヒドロカルビル基に結合した $S_x$ 基中の $x$ 平均値によって限定される。

添加剤の溶解度および熱安定性は、ヒドロカルビル基の分子量の増加と平行して向上する。

芳香族基を含む有機ポリ硫化合物の油溶性は、一般に低い。芳香族基に結合したアルキル置換基の数および分子量を増すごとにより、高めることができる。

大気圧下の導電図式化 (derivatographic examination) 検査で定量したアルキル芳香族基を含む有機ポリ硫化合物の熱安定性は、アルキルポリ硫化合物より高いことが分かっているが、この熱安定性は、ヒドロカルビル基の分子量の増加とともに向上する。

られるため、生成物中の活性硫黄含量を任意に変えることもできる。

腐食およびEP効果に関する調査から、活性硫黄含量が、全硫黄含量の50%以下であるこの種の有機ポリ硫化合物は、潤滑油および油圧油の製造にしか使用できないと告げられてきた。

この条件を満たすには、 $x$ 値を1乃至4にすればよいが、一方、金属加工冷却潤滑流体補助材料のEP添加剤の場合は、活性硫黄含量を、全硫黄含量の少なくとも40%にする必要がある。この条件を満たすには、 $x$ 値を少なくとも3にする。

添加剤のEP効果の定性に有益な方法としては、多くが知られているが、その例は、DIN規格51.350、ASTM規格D2266-67 および同D2783-69T等に記載されている。

有機ポリ硫化合物の定性試験から、好適なEP効果は、潤滑剤に導入する硫黄の量によって得られるだけでなく、硫黄に結合される有機物基も重要な役割を果たしていることが分かった。したがって、芳香族ヒドロカルビル基を含むポリ硫化合物のEP効

果は、概して高いと見える。

また、EP効果の調査から、生成物の有効性は、有機ポリ硫化合物の製造技術に左右されることが分かった。

上記有機ポリ硫化合物の製造方法の研究途上で、生成物の分子に導入される $S_x$ 基において、全硫黄含量中の活性硫黄含量の割合は、 $x$ 値の増加とともに増加することが分かった。活性硫黄含量とは、銅金属と反応し得る硫黄の量を指すが、その値については、ASTM規格D-1662に従って定量化できる。

活性硫黄含量が多いポリ硫化合物は、主として、銅に対する耐食性が優れているため、生成物の腐食特性の点から、EP添加剤の活性硫黄含量は重要である。銅の腐食度合については、ASTM規格D-130に従って定性する。

特に、金属加工冷却潤滑流体補助材料のEP添加剤等の生成物の場合には、摩耗軽減効果の点から、活性硫黄含量を多くする方がよいが、使用の性質上、腐食特性は余り重要ではない。

$Na_2S_x$ 金属ポリ硫化合物の組成を選択することにより、所望に応じて、生成物中の $S_x$ 基の $x$ 値を変え

ることは、概して高いと見える。

また、EP効果の調査から、生成物の有効性は、有機ポリ硫化合物の製造技術に左右されることが分かった。

4ボール(four-ball)およびFZG試験結果によると、本発明になる方法によって高純度で形成された高均質生成物の有効性は、例えば、インプチレンの直接硫化によって得られた生成物よりも高い。(実施例)

次に、実施例を参照して、本発明の詳細を説明する。なおこれら実施例は、本発明を限定するものではない。

実施例1

エタノール1476.2g (65重量部)、水492.1g (22重量部)、およびキシレン300g (13重量部)を、攪拌器、温度計、および還流冷却器を備える丸底形加熱冷却自在フラスコに導入する。攪拌を開始して、反応系を均質化することにより、添加剤混合物を形成する。

次に、該混合物を75℃まで加熱し、70.5%純度

## 特開昭63-63791(6)

の工業用酸化ナトリウム340gを反応系に小分け添加し、1時間攪拌して溶解させる。

こうして得られた濃度約10.7%の酸化ナトリウム溶液を50℃に冷却し、冷却によって放出熱を消散させながら、塩化ジメチルベンジル900gを数回に分け、1時間かけて、供給漏斗から加圧添加する。

その後、混合物を2時間攪拌してから、冷水温度(18℃)まで冷却し攪拌を停止する。

次に、1時間放置して、混合物を2つの液相に分ける。上方のアルコール相を排出し、下方の生成物含有相を固体酸化ナトリウムから濾別する。生成物のキシレン溶液を減圧蒸留して除去してから、減白土類4gを残分に加えて精製化する。

次に、濾紙に生成物を通して精製することにより、硫黄含量11.6%の生成物(収量は746g)を得た。

分子中の硫黄原子の数、すなわちx値は、約1であった。

実施例2

物(収量は113.2g)を得た。

分子中の平均硫黄原子数、すなわちx値は、5.7であった。

実施例5

実施例3と同じ要領で行なった。ただし、塩化ジメチルベンジルの代わりに、等価量の塩化エチルベンジルを $\text{Na}_2\text{S}_4$ 溶液に加え、硫黄34.9%を含有する生成物(収量は、1008g)を得た。

分子中の平均硫黄原子数、すなわちx値は、約4であった。

実施例6

実施例3と同じ要領で行なった。ただし、塩化ジメチルベンジルの代わりに、塩化ジメチルベンジルと塩化エチルベンジルとの異性体混合物900gを $\text{Na}_2\text{S}_4$ 溶液に加え、硫黄34.1%を含有する生成物(収量は、1002g)を得た。

分子中の平均硫黄原子数、すなわちx値は、約4であった。

実施例7

実施例8と同じ要領で行なった。ただし、酸化

実施例1と同じ要領で行なった。ただし、酸化ナトリウム10.7%を含有するエタノール、水およびキシレンの混合物を60℃まで冷却し、粉末元素硫黄98.5gを加えてから、完全に溶解するまで攪拌した(約1時間)。

次に、塩化ジメチルベンジル900gを小分け添加してから、実施例1と同じ要領で実行し、硫黄21.0%を含有する生成物(収量は、835.6g)を得た。

分子中の平均硫黄原子数、すなわちx値は、約2であった。

実施例3

実施例2と同じ要領で行なった。ただし、硫黄粉剤295.4gを添加し、硫黄34.5%を含有する生成物(収量は、1012g)を得た。

分子中の平均硫黄原子数、すなわちx値は、約4であった。

実施例4

実施例2と同じ要領で行なった。ただし、硫黄粉剤402.4gを添加し、硫黄42.3%を含有する生成

ナトリウムの溶解に使用される溶剤には、キシレンを加えなかった。一方、反応混合物には、キシレン300g、および塩化ジメチルベンジルと塩化エチルベンジルとを900g含有する溶液を加え、硫黄34.8%を含有する生成物(収量は、1003g)を得た。

分子中の平均硫黄原子数、すなわちx値は、約4であった。

実施例8

実施例6と同じ要領で行なった。ただし、酸化ナトリウムの溶解に使用される溶剤には、キシレンを入れず、一方反応混合物には、反応完了後、キシレン300gを加え、硫黄34.2%を含有する生成物(収量は、1040g)を得た。

分子中の平均硫黄原子数、すなわちx値は、約4であった。

実施例9

実施例7と同じ要領で行なった。ただしハロゲン化アルキルアールとして、塩化ドデシルベンジル1720.8gを使用し、その後の処理は、実施例7に従った。硫黄19.3%を含有する生成物(収量

は、1870g)を得た。

分子中の平均硫黄原子数、すなわち $x$ 値は、約4であった。

#### 実施例10

実施例7と同じ要領で行なった。ただしハロゲン化アルキルアリールとして、キシレンのクロロメチル化によって得られ、キシレン32重量部、塩化エチルベンジルと塩化ジメチルベンジルとの混合物63重量部、ジメチル-ビス(クロロメチル)ベンゼン5重量部を含有する混合物1267gを使用した。出発原料にはキシレンが含まれているため、弱酸性増剤を添加しなかった。さらに、実施例7とは異なり、元素硫黄197gを入れたが、その後は、実施例7の要領に従った。硫黄28.2%を含有する生成物(収量は、907g)を得た。

分子中の平均硫黄原子数、すなわち $x$ 値は、3であり、生成物の色は黄色であった。

#### 実施例11

実施例10と同じ要領で行なった。ただし元素硫黄393gを使用した。その他は、実施例10の要領

#### 実施例14

実施例13と同じ要領で行なった。ただし、臭化アリール700gを使用して反応させ、硫黄44%を含有する生成物(収量は420g)を得た。

#### 実施例15

実施例13と同じ要領で行なった。ただし、ハロゲン化合物として、臭化オクチル1122.9gを $\text{Na}_2\text{S}_4$ 溶液に加えた。

硫黄22.8%を含有する生成物(収量は、400g)を得た。

#### 実施例16

実施例3と同じ要領で行なった。ただし、硫化ナトリウムの代わりに、分析純度の硫化カリウム338.7gを溶剤混合物に加えた。その他は、実施例3の要領に従った。

硫黄34.7%を含有する生成物(収量は、1017g)を得た。

実施例17(実施例2と比較のため)

比較のため、西ドイツ特許第2,838,981号明細書の記載に基づき、硫黄増剤525g、冷却した液

#### 特開昭63-63791(7)

に従った。硫黄40.3%を含有する生成物(収量は、1056g)を得た。

分子中の平均硫黄原子数、すなわち $x$ 値は、5であり、生成物の色は黄色であった。

#### 実施例12(実施例1と比較のため)

実施例11と同じ要領で行なった。ただし、反応終了後、分相する代わりに、蒸留によって混合物を溶剤から遊離し、残分を、濁白土類5gで活性炭化してから濾過した。硫黄41.7%、および塩素0.8%を含有する生成物(収量は、1083g)を得た。

生成物の色は、黒であり、不快かつ強烈な刺激臭があった。

#### 実施例13

実施例2と同じ要領で行なった。ただし、弱酸性増剤として、キシレンの代わりに、ベンゼンを使用するとともに、ハロゲン化合物として、塩化第三ブチル538.5gを加えた。その他は、実施例2の要領に従った。

硫黄37%を含有する生成物(収量は、170.2g)を得た。

体イソブチレン920g、および冷却した液体硫化水素269gを、攪拌器、加熱ジャケットおよびコンデンサコイルを備える高圧反応器に入れ、閉止機、混合物を攪拌しながら、170℃まで加熱する。圧力を92バール(約92kg/cm<sup>2</sup>)まで上げ、徐々に20バール(約20kg/cm<sup>2</sup>)以下に減圧しながら、約10時間、反応混合物を攪拌した。次に、反応器を室温まで冷却し、得られた暗赤茶色の液体を蒸溜フラスコに注入した。

不反応物質を蒸留して除去するとともに、溶剤化およびその他の精製処理を行うことにより、硫黄42.5%を含有する生成物(収量は、760g)を得た。

上記実施例の記載に基づき調製したEP添加物サンプルの品質および有効性検査で得たデータを、次に示す。

(A) 4ボールテスト(four-ball tester)を用いて、粘度がSAE-80 V-90になるように、濃度8.5%で、駆動油に混合する等して、サンプルのEP効果を定性した。大気圧下で、誘導式決

## 特開昭63-63791(8)

(derivatography)を用いることにより、化合物の熱安定性を調査した。

シェーニゲル(Schoniger's)法によって得られた標本の全硫黄含量(S<sub>T</sub>)を測定し、また基準ASTM D-1552の規定に従って、活性硫黄含量(S<sub>A</sub>)を測定すると同時に、基準ASTM D-130の規定に従って、銅腐食試験を行なった。

(B) 実施例10の方法を用いて得られたEP添加剤と、酸化防止剤、清浄剤、分散剤および耐食添加剤から成る混合物とを、1対1の割合で混合することにより、EP添加剤組成物を得た。

この組成物を、0乃至6.5%の割合で潤滑基油に加えて、粘度をSAE-80 W-90にするとともに、基準DIN51,350に従って、4ボール試験をすることにより、磨接負荷値を測定した。

試験結果を、添付図面の曲線Iで示す。図面の横軸には、添加剤の濃度を%で示し、縦軸には、全磨接負荷をNで示した。3重量%程度の少量の添加剤を加えることにより、国際規格に定められた品質レベルAPI-GL-5を達成できた。この場合、

磨接負荷値は4000Nであった。

(C) 比較のため実施例17の要領で調製したEP添加剤を用いて、上記(B)の要領で、EP添加剤組成物を調製した。この組成物を用いて、種々の量の該組成物を含有する潤滑油を形成した。

同一要領で実施した4ボール試験の結果を、図面の曲線IIに示す。この場合前記組成物を6.5%だけ含有させることで、4000Nの磨接負荷値を達成できた。

(D) 上記(B)の要領で調製した上記EP添加剤組成物を、6.5%だけ含有する潤滑油に対し、DIN規格51,354に基づくFZG試験(タイプ):A/15, 6/90/10)を行なった。劣化度は12以上であり、比重変化は、0.032mg/MJであった。

(E) 上記(C)の要領で調製したEP添加剤組成物を、上記(D)の要領で検査した。該組成物を6.5重量%だけ含む場合の劣化度は、12であり、比重変化は、0.122mg/MJであった。

(F) 実施例の要領で調製したEP添加剤3%と、摩耗軽減効果、および耐食効果がある添加剤を含

有する冷却潤滑媒体とを混合したところ、全磨接負荷値が、1600Nから5000Nに上昇した。



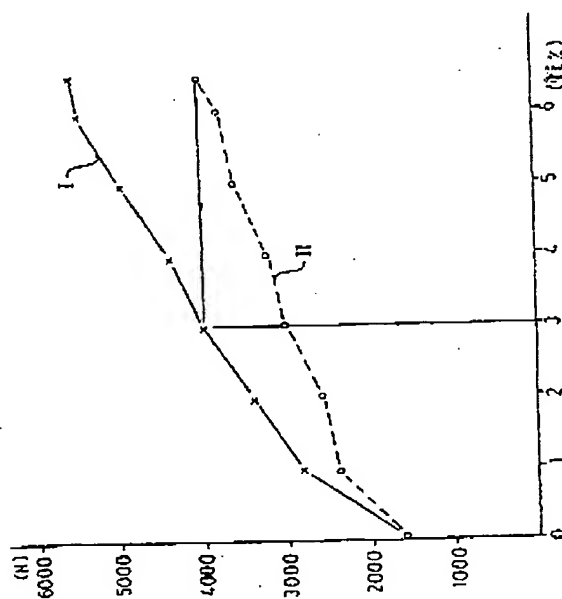
特開昭63-63791 (9)

実施例 番号	化 合 物	組成重量(%)			生成物の色 ASTM ユニオン	燃 点 定 法		4 ボール試験 全塔段負荷(N)	銅腐食度 ASTM D-130
		ST	SA	SA/ST		開始温度(℃)	最終温度(℃)		
1	酸化ビス(ジメチルベンジル)	11.6	0.6	5.2	2	150	530	4000	1b
2	二酸化ビス(ジメチルベンジル)	22.0	3.3	15.7	2	160	530	5000	1b
3	四酸化ビス(ジメチルベンジル)	34.5	19.8	57.4	3	190	550	6500	4a
4	六酸化ビス(ジメチルベンジル)	42.3	31.0	73.3	3	190	550	7000	4c
5	四酸化ビス(エチルベンジル)	34.9	19.8	56.7	3	190	550	6500	4a
6	四酸化ビス(ジメチルベンジル)と四酸化ビス (エチルベンジル)との異性体混合物	34.1	20.2	59.2	3	190	550	6500	4a
7	四酸化ビス(ジメチルベンジル)と四酸化ビス (エチルベンジル)との異性体混合物	34.8	20.0	57.5	3	190	550	6500	4a
8	四酸化ビス(ジメチルベンジル)と四酸化ビス (エチルベンジル)との異性体混合物	34.2	19.7	57.6	3	190	550	6500	4a
9	四酸化ビス(ドデシルベンジル)	19.3	10.2	52.6	4	220	550	5500	3b
10	三酸化ビス(アルキルアリール)の異性体混合物	28.2	12.8	45.4	4	190	550	6000	3a
11	五酸化ビス(アルキルアリール)の異性体混合物	40.3	27.9	69.2	4	190	550	7000	4c
12	五酸化ビス(アルキルアリール)の異性体混合物	41.7	29.5	70.7	5	180	650	6500	4c
13	二酸化ジ第三ブチル	37.0	15.1	40.7	2	70	270	4200	1b
14	二酸化ジブチル	34.0	17.5	47.3	3	60	250	4000	1b
15	二酸化ジオクチル	22.0	8.3	37.7	3	180	450	4200	1b
16	四酸化ビス(ジメチルベンジル)	34.7	20.1	57.9	3	180	550	7000	4a
17	二酸化ジ第三ブチル	42.5	17.6	41.3	5	70	270	3600	2b

## 4. 図面の簡単な説明

図は、本発明によるEP添加剤の効果、4ボールテストにより行なった結果を示すグラフである。

特許出願人代理人 弁理士 竹 沢 莊



特開昭63-63791 (10)

第1頁の続き

⑨Int.Cl.	識別記号	庁内整理番号
C 10 M 159/12		2115-4H
/(C 10 M 159/12		7921-4H
131:06		
131:04		
125:22		7921-4H
125:06)		
C 10 N 10:02		
10:04		
30:06		
40:08		
40:20		
50:10		Z-8217-4H

⑩発明者	ベーテル エル ファ ルカシユ	ハンガリー国 ヴェスプレーム ムンカーチイ エム ウ ツツア 1/4
⑪発明者	カタリン ベーラファイ ネーエ レーティ	ハンガリー国 ヴェスプレーム チイカース イ ウツツ ア 6/ペー
⑫発明者	ゾルターン デーチイ	ハンガリー国 ヴェスプレーム ハルレ ウツツア 9 /ペー
⑬発明者	ジヨルヂユ バルモシ ユ	ハンガリー国 ブダベスト ヴァイダ ペー ウツツア 43/ア
⑭発明者	ワルテル スイルマイ	ハンガリー国 ブダベスト バシヤレーティ ウツツア 52/ア
⑮発明者	ヤーノシユ モーゲル	ハンガリー国 バラトンフェレド ロシエンベルグ ハー ペー ウツツア 36